

Gas leak detection method for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell

Patent number: DE19649434
Publication date: 1998-01-15
Inventor: GRUENE HORST DIPL PHYS (AT); BUCHNER PETER (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
- **International:** H01M8/04; G01M3/16
- **European:** H01M8/04C2, G01M3/16
Application number: DE19961049434 19961128
Priority number(s): DE19961049434 19961128

Abstract of DE19649434

The detection method detects a gas leak between the anode and cathode gas spaces of the fuel cell, by providing the anode and cathode gas spaces with different hydrogen partial pressures and measuring the time characteristic of the cell voltage. Pref. the gas space provided with the higher hydrogen partial pressure is provided with a higher gas pressure. The anode gas space can be supplied with hydrogen while the cathode gas space is supplied with an inert gas e.g. nitrogen.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 196 49 434 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/04
G 01 M 3/16

②① Aktenzeichen: 196 49 434.6-45
②② Anmeldetag: 28. 11. 96
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 1. 98

DE 196 49 434 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Buchner, Peter, 91332 Heiligenstadt, DE; Grüne,
Horst, Dipl.-Phys., Ludmannsdorf, AT

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

⑤④ Verfahren zur Ermittlung von Gaslecks in Brennstoffzellen

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Ermittlung von Gaslecks zwischen dem Anoden- und Kathodengasraum von PEM-Brennstoffzellen wird in den beiden Gasräumen ein unterschiedlicher Wasserstoffpartialdruck eingestellt und der zeitliche Verlauf der Zellspannung gemessen.

DE 196 49 434 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung von Gaslecks zwischen dem Anoden- und Kathodenraum von PEM-Brennstoffzellen

PEM-Brennstoffzellen (PEM = Polymer-Elektrolyt-Membran) weisen zwei gasdurchlässige, poröse, elektrisch leitfähige Kollektoren auf der Anoden- und der Kathodenseite einer als Elektrolyt dienenden ionenleitenden Polymermembran auf; zwischen Kollektor und Membran befindet sich jeweils ein Katalysator in feinverteilter Form. Je eine Seite der Brennstoffzelle wird mit Brenngas, insbesondere Wasserstoff oder ein wasserstoffhaltiges Gas, und mit einem Oxidans, insbesondere Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas, wie Luft, versorgt. An der Anode wird Wasserstoff oxidiert, wobei Protonen entstehen, welche durch die Membran zur Sauerstoffseite diffundieren. An der Kathode rekombinieren die Protonen mit reduziertem Sauerstoff zu Wasser. Aufgrund von Leckagen in der Membran/Elektroden-Einheit kann ein Gasübertritt von einem Gasraum zum anderen erfolgen, wobei es am Katalysator zu einer Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff kommt (Gaskurzschluß).

Brennstoffzellen dienen zum Aufbau von Brennstoffzellenbatterien, welche aus einer Vielzahl elektrisch in Serie geschalteter Zellen bestehen. Für die Entwicklung und den Betrieb derartiger Batterien sind Diagnoseverfahren erforderlich, mit denen beispielsweise Diffusions- und Leckraten festgestellt und fehlerhafte Zellen lokalisiert werden können, wobei insbesondere Gaskurzschlüsse frühzeitig erkannt werden müssen.

Bislang ist es nicht möglich, eine in einer mehrzelligen Batterie befindliche Zelle, die einen Gaskurzschluß aufweist, ohne Demontage und Einzeluntersuchungen zu lokalisieren. Andernfalls würde man das Risiko einer weitgehenden Zerstörung der Zelle oder sogar mehrerer Zellen eingehen, was zudem eine Ursachenerkennung praktisch unmöglich macht. Bei den bisherigen Lecktestverfahren, die auf einer Druckverlustmessung beruhen, könnte darüber hinaus ein gefährlicher Gaskurzschluß unerkannt bleiben, da sich die Leckverluste nicht ausreichend gegen die Diffusionsverluste der gesamten Batterie abheben, aber lokal sogar zu einem Brand der Batterie führen können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Erkennung von Gaslecks zwischen dem Anodenraum und dem Kathodenraum von PEM-Brennstoffzellen und -batterien anzugeben, das keine Demontage der Batterie erfordert, was insbesondere im Hinblick auf die angestrebte breite Anwendung von Brennstoffzellenbatterien und den dabei nötigen Wartungs- und Reparaturstationen wünschenswert ist.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß in den beiden Gasräumen ein unterschiedlicher Wasserstoffpartialdruck eingestellt wird, und daß der zeitliche Verlauf der Zellspannung gemessen wird.

Beim Lecktestverfahren nach der Erfindung, mit dem die Gasdurchtrittsraten in den einzelnen Zellen unabhängig voneinander ermittelt werden können, werden Zellen, die einen Gaskurzschluß aufweisen, mit geringem Aufwand lokalisiert. Da während der Untersuchung keine miteinander reaktionsfähigen Gase in der Batterie vorhanden sind, ist eine unkontrollierbare Zerstörung ausgeschlossen. So sind insbesondere keine Sekundärschäden durch innere Brände möglich. Dieses Verfahren ermöglicht ferner eine außerordentliche Arbeitersparnis, da die Batterie für die Ortung einer Zelle

mit einem Gaskurzschluß nicht zerlegt werden muß. Außerdem sind keine strömungstechnischen Meßgeräte erforderlich, so daß das Verfahren sehr zuverlässig, einfach und schnell durchzuführen ist.

Beim Verfahren nach der Erfindung wird die Zellspannung gemessen, d. h. die Spannung zwischen den beiden Elektroden (im Anoden- bzw. Kathodenraum). Dabei ist es auch möglich, die Spannung an Zellpaketen oder sogar an der gesamten Batterie zu ermitteln. Was die Beaufschlagung mit Gas betrifft, so ist bei diesem Verfahren im übrigen eine Unterscheidung zwischen Anoden- und Kathodenraum nicht erforderlich.

Das Verfahren nach der Erfindung wird vorteilhaft in folgender Weise weiter ausgestaltet:

- Im Gasraum mit dem höheren Wasserstoffpartialdruck wird ein höherer Gasdruck eingestellt;
- dem einen der beiden Gasräume, insbesondere dem Anodengasraum, wird Wasserstoff oder ein wasserstoffhaltiges Gas und dem anderen Gasraum ein Inertgas, insbesondere Stickstoff, zugeführt;
- die beiden Gasräume werden zunächst vom jeweiligen Gas durchströmt und nachfolgend wird die Inertgaszufuhr unterbrochen, dann erfolgt die Spannungsmessung.

Für die quantitative Auswertung der Leckageuntersuchungen wird ein sogenannter Partialdruckanstiegs-koeffizient definiert. Dieser Koeffizient besitzt bei alleinigem Diffusionsaustausch zwischen den beiden Gasräumen einer Zelle eine charakteristische Größe. Beim Vorhandensein eines Lecks wird dieser Wert stark vergrößert. Im einzelnen ergibt sich dabei folgendes:

Befindet sich auf den beiden Seiten (Gasräume 1 und 2) einer elektrochemischen Zelle ein reaktionsfähiges Gas unter verschiedenen Partialdrücken p_1 bzw. p_2 , so stellt sich gemäß der Nernst'schen Gleichung an den beiden Elektroden folgende Spannung ein:

$$U = (RT/zF) \cdot \ln(p_1/p_2),$$

wobei folgendes gilt:

U: Zellspannung

R: Gaskonstante (8,314 J/Kmol)

T: Temperatur (K)

z: elektrochemische Wertigkeit (= 2 eqv/mol für Wasserstoff)

F: Faradaykonstante (96487 C/eqv)

p_1, p_2 : Reaktionsgaspartialdruck.

Voraussetzung ist, daß das Gas an den beiden Elektroden elektrochemisch umgesetzt werden kann. Das ist für Wasserstoff beispielsweise bei Platinelektroden der Fall. Ist p_2 bekannt, so erhält man mittels einer einfach durchzuführenden Spannungsmessung:

$$p_1 = p_2 \cdot \exp(-UzF/RT).$$

Die Bezugsgröße p_2 muß bekannt sein und ihre relative Änderung während der Messung sollte möglichst klein sein. Letzteres ist dann der Fall, wenn der Absolutwert möglichst groß ist und der Gasraum 1 ständig mit frischem Gas durchspült wird. Insbesondere bei erhöhter Temperatur ist darauf zu achten, daß die Gase befeuchtet sind, was rechnerisch zu berücksichtigen ist. Die in den Gasräumen herrschenden Gesamtdrucke P_1 und P_2 haben keinen direkten Einfluß auf den Meßwert U, wenn die anderen vorhandenen Gase elektrochemisch inert sind.

Zur Untersuchung von Gasaustauschvorgängen zwischen den beiden Gasräumen einer Zelle wird zweckmäßig in folgender Weise vorgegangen. Der Gasraum 1 wird, gegebenenfalls über einen Befeuchter, mit möglichst reinem Stickstoff oder einem anderen Inertgas, wie Argon und Helium, beschickt, der Gasraum 2, gegebenenfalls über einen weiteren Befeuchter, mit Wasserstoff. Entsprechend den Partialdruckunterschieden diffundieren die beiden Gase durch die Membran und die Elektroden jeweils auf die Gegenseite und verändern dort die Gaszusammensetzung. Der Einfluß des Stickstoffs auf der Referenzseite 2 wird bereits bei einer geringen ständigen Durchspülung vernachlässigbar klein. Der Gasraum 1 wird — bei offenem Ausgang — zunächst ebenfalls gut durchspült. Wenn dann die Gaszufuhr schlagartig unterbrochen wird, beginnt der Wasserstoffpartialdruck p_1 zu steigen und die Spannung U sinkt. Der zu erwartende zeitliche Anstieg von p_1 kann durch folgende Gleichung beschrieben werden: $(dp_1/dt) = a(p_2 - p_1)$.

Wenn zwischen den beiden Gasräumen kein Leck vorhanden ist, dann ist der Druckanstiegskoeffizient a nur von den Wasserstoffdiffusionseigenschaften der verwendeten Materialien und der effektiven Gasraumdicke abhängig. Für eine Zelle bestimmter Konstruktion ist er somit eine charakteristische Konstante a_D . Ist zwischen den beiden Gasräumen ein Leck vorhanden, so ist der Anstiegskoeffizient im allgemeinen — abhängig vom Gesamtdruckunterschied $P_2 - P_1$ — erhöht: $a = a_D + a_L$. Ein Leck kann somit als solches erkannt werden, wenn der dadurch verursachte Anteil a_L innerhalb der Meßgenauigkeit deutlich vom Diffusionsanteil a_D unterschieden werden kann.

Um den Leckanteil a_L möglichst groß zu machen, sollten die Absolutdrücke P_1 und P_2 möglichst unterschiedlich groß sein. Eine Differenz von ca. 1 bar ist in dieser Hinsicht zweckmäßig. Ungeschädigte Membranen widerstehen der dadurch verursachten Belastung ohne Risiko, die Erkennung einer Vorschädigung während eines Lecktests ist jedoch wünschenswert. Wichtig ist auch, daß der Druck auf der Reaktionsgasseite größer ist als auf der Inertgasseite ($P_2 > P_1$). Im übrigen sollte die Auswertung auf die Anfangsphase des Druckanstiegs beschränkt werden.

Aus dem an einer kleinen Testzelle ermittelten Spannungsverlauf wurde mit Hilfe der vorstehend angegebenen Gleichung der Partialdruck errechnet. Bei einem Eingangsdruck von $P_2 = 2,1$ bar ergibt sich für den Referenzdruck p_2 ein Wert von 1,6 bar (Wasserdampfpartialdruck bei 80°C: 0,5 bar). Während der Spülung mit Stickstoffstieg die Zellspannung auf über 1 V an. Dies ist dadurch bedingt, daß der Stickstoff geringe Mengen an Sauerstoff enthielt. In der Anfangsphase der Messung wird der durchtretende Wasserstoff für die Reduktion des Sauerstoffs sowie für die Umladung der Elektrode benutzt; diese Phase kann durch eine kurzzeitige Belastung abgekürzt werden. Erst danach steigt p_1 merklich an. Aus dem Verlauf des Wasserstoffpartialdrucks wurden die Wertetripel p_1 , (dp_1/dt) und a berechnet. Der Anstiegskoeffizient ergibt sich über einen weiten Bereich zu $a = 1,3/h$. Bei einer zweiten gleichartigen Zelle wurde für a ein Wert von 1,2/h ermittelt.

Bei einer defekten Zelle, d. h. bei einer Zelle mit einem Gasleck, ergab der errechnete Partialdruckverlauf zu Beginn einen Druckanstiegskoeffizienten von ca. 17/h. Dieser Wert ist gegenüber dem Normalfall etwa dreizehnfach erhöht. Die zugehörige Gasungsrate beträgt ca. 1 l/h. Bei einer nachfolgenden Wiederholung der

Messung ergab sich für den Anstiegskoeffizienten a sogar ein Wert von 77/h.

Die Messungen zeigen, daß mit Hilfe des Verfahrens nach der Erfindung ein Druckanstiegskoeffizient ermittelt werden kann, der für eine Zelle bestimmter Konstruktion und bestimmter Temperatur eine charakteristische Größe besitzt. Bei einer Zelle mit einem Gaskurzschluß ist dieser Wert erheblich vergrößert, besonders dann, wenn bei der Messung ein entsprechender Gesamtdruckunterschied zwischen den beiden Gasräumen wirksam ist. Auf diese Weise ist eine problemlose Lokalisierung von defekten Zellen im Batterieverbund möglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ermittlung von Gaslecks zwischen dem Anoden- und Kathodengasraum von PEM-Brennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet, daß in den beiden Gasräumen ein unterschiedlicher Wasserstoffpartialdruck eingestellt wird, und daß der zeitliche Verlauf der Zellspannung gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Gasraum mit dem höheren Wasserstoffpartialdruck ein höherer Gasdruck eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem einen Gasraum, insbesondere dem Anodengasraum, Wasserstoff oder ein wasserstoffhaltiges Gas und dem anderen Gasraum ein Inertgas, insbesondere Stickstoff, zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Gasräume zunächst vom jeweiligen Gas durchströmt werden und daß nachfolgend die Inertgaszufuhr unterbrochen wird.